

**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



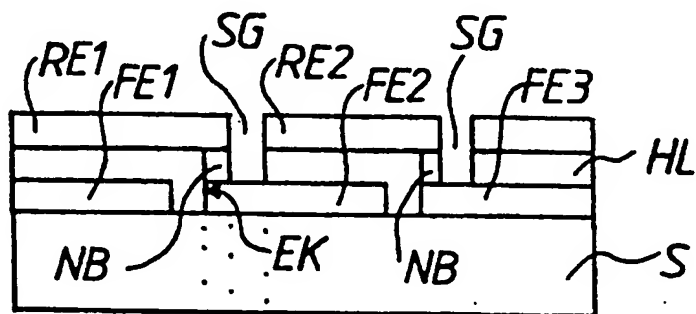
<b>(51) Internationale Patentklassifikation 6:</b> H01L 27/142, 31/20	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> WO 95/03628  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 2. Februar 1995 (02.02.95)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE94/00803 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 12. Juli 1994 (12.07.94)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 43 24 318.5      20. Juli 1993 (20.07.93)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> KARG, Franz [DE/DE]; Bad Kissingen Strasse 42, D-81671 München (DE). RIEDL, Wolfgang [DE/DE]; Andreestrasse 2, D-80634 München (DE). EINZINGER, Richard [DE/DE]; Abersdorferstrasse 7, D-85643 Steinhöring (DE). AULICH, Hubert [DE/DE]; Schwarzstrasse 3, D-81669 München (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> FI, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> Mit internationalem Recherchenbericht.

**(54) Title:** INTEGRATED LASER STRUCTURING PROCESS FOR THIN FILM SOLAR CELLS

**(54) Bezeichnung:** INTEGRIERTES LASERSTRUKTURIERUNGSVERFAHREN FÜR DÜNNFILMSOLARZELLEN

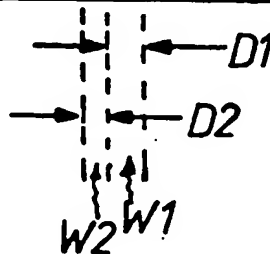
**(57) Abstract**

In order to structure thin film solar cells with a transparent substrate and a transparent front electrode, the active semiconductor layer and the backing electrode are lifted off in a single step to produce the required structure pits. For that purpose, the energy required is irradiated by laser pulses through the substrate and the front electrode into the semiconductor material. The semiconductor material is thus blasted off the front electrode in the irradiated area without leaving any residues. In order to wire adjacent solar cell strips, the strips are further irradiated directly next to the generated structure pits. By reversing the phase of the semiconductor layer, low impedance areas are generated that connect the backing electrode of a first strip-shaped solar cell to the front electrode of a second strip-shaped solar cell.



**(57) Zusammenfassung**

Zur Strukturierung von Dünnsolarzellen mit transparentem Substrat und transparenter Frontelektrode wird vorgeschlagen, aktive Halbleiterschicht und Rückelektrode zur Herstellung der erforderlichen Strukturgräben in einem Schritt abzuheben. Dazu wird mit Laserpulsen geeigneter Energie durch Substrat und Frontelektrode in das Halbleitermaterial eingestrahlt, welches dabei im bestrahlten Bereich rückstandsfrei von der Frontelektrode abgesprengt wird. Die Verschaltung zwischen benachbarten Solarzellenstreifen wird durch eine weitere Bestrahlung unmittelbar neben den erzeugten Strukturgräben erreicht, wobei durch Phasenumwandlung der Halbleiterschicht niederohmige Bereiche erzeugt werden, die die Rückelektrode einer ersten mit der Frontelektrode einer zweiten streifenförmigen Solarzelle verbinden.



# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

5 Integriertes Laserstrukturierungsverfahren für Dünnsolarzellen.

Dünnsolarzellen sind aus kostengünstigen amorphen oder polykristallinen Halbleitermaterialien aufgebaut, die sich auf großflächigen Substraten abscheiden oder erzeugen lassen. Durch photovoltaische Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische Leistung erzeugen solche Solarzellen Spannungspegel von unter 1 Volt. Um eine technisch verwertbare Leistung bei einer Spannung von typisch 12 Volt oder 24 Volt zu erhalten, werden mehrere Einzelsolarzellen in Serie geschaltet. Bei Dünnsolarzellen kann diese Serienverschaltung in den Schichtherstellungsprozeß integriert werden. Die Basiselektrode, die Solarzelle und die Rückelektrode werden im Anschluß an die jeweils ganzflächig erfolgende Beschichtung mittels geeigneter Strukturierungsverfahren in Längsstreifen unterteilt. Ziel der Strukturierung ist es, eine elektrische Verbindung zwischen Vorder- und Rückseite benachbarten streifenförmiger Einzelzellen zu schaffen.

Die bisher bekannten Strukturierungsverfahren für Dünnsolarzellen sind den jeweiligen Dünnsolarmaterialien angepaßt, deren wichtigste Vertreter amorphes Silizium a-Si:H, Kupfer-Indium-Diselenid CuInSe<sub>2</sub> und Cadmium-Tellurid CdTe sind.

Die Verfahren unterscheiden sich im wesentlichen nach

- 30 a) mechanischen und Laser-Bearbeitungsverfahren sowie
- b) Pastenschreibmethoden und Lift-off-Techniken.

Mechanische Verfahren zeigen den Nachteil kurzer Standzeiten des Werkzeugs und relativ breiter Strukturierungsgräben von ca. 0,5 mm und mehr, die stets mit einem Verlust an aktiver Solar-

zellenfläche verbunden sind. Auch die unter b) genannten Verfahren führen zu breiten Strukturierungsgräben, die die erzielbare Gesamtleistung der Solarzelle bzw. des Solarzellenmoduls erniedrigen.

5

Die Probleme der Laserbearbeitung liegen in der häufig nicht kontrollierbaren Selektivität des Schichtabtrags und der dadurch bewirkten partiellen Erwärmung des gesamten Schichtaufbaus. Der Materialabtrag konnte bislang schlecht auf eine der Elektroden oder das Halbleitermaterial beschränkt werden. Beim Abtrag des Halbleitermaterials selbst besteht außerdem die Gefahr, in der Nachbarschaft der Strukturierungsgräben unerwünschte Beschädigungen und Veränderungen der Halbleiterschicht zu erzeugen, die zu einem Kurzschluß oder einer anderweitigen Verminderung der elektrischen Leistungsfähigkeit des Solarmoduls führen.

15

In der US-Patentschrift US 4 675 467 ist ein Verfahren zur Serienverschaltung eines Dünnsolarmoduls angegeben, welches auf die Strukturierung der Halbleiterschicht verzichtet. Die Elektrodenstreifen der strukturierten Rückelektrode weisen Überlappungsbereiche mit dem Elektrodenstreifen der Frontelektrode der jeweils benachbarten Solarzelle auf. Mit Hilfe energiereicher Strahlung wird das Halbleitermaterial in diesem Überlappungsbereich in eine elektrisch gut leitende Phase umgewandelt, wobei sich eine Serienverschaltung der durch die streifenförmigen Elektroden definierten Einzelsolarzellen ergibt. Nachteilig an dieser Struktur ist, daß die Halbleitermaterialien benachbarter Einzelsolarzellen nicht elektrisch gegeneinander isoliert sind, so daß stets ein die verwertbare elektrische Leistung mindernder Pfad für einen Kurzschlußstrom horizontal quer zur Strukturierungsrichtung entsteht. Ungelöst bleibt dabei das Problem, die Rückelektrode in einem schmalen Strukturierungsschritt ohne Schädigung des Halbleitermaterials zu trennen.

35

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur integrierten Strukturierung einer Dünnsolarzelle anzugeben, mit dem es möglich ist, schmale Strukturierungsstreifen bzw. -gräben zu erzeugen, die Einzelsolarzellen vollständig gegeneinander elektrisch zu isolieren und bei dem die einzelnen Strukturierungsschritte selektiv, gut kontrollierbar und damit reproduzierbar durchzuführen sind. Außerdem soll der Strukturierungsaufwand reduziert werden.

10 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren nach Anspruch 1. Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

15 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine gute elektrische Isolierung der photovoltaisch aktiven Schichten der einzelnen Solarzellenstreifen gegeneinander erzeugt. Ein Kurzschluß zwischen benachbarten Solarzellenstreifen wird weitestgehend vermieden, da durch die erste Laserbestrahlung eine vollständige und saubere Abhebung des Halbleitermaterials im bestrahlten Bereich samt darüberliegender Rückelektrode erfolgt.

25 Zusammen mit der zweiten Bestrahlung wird eine sichere Serienschaltung benachbarter Solarzellenstreifen erzeugt, die ohne zusätzlichen Materialauftrag oder -abtrag ermöglicht wird. Damit entfällt eine zusätzliche Strukturierung der Rückelektrode, wie sie etwa im Verfahren nach der US 4 675 467 erforderlich ist. Die dort auftretenden Selektivitätsprobleme bei der Strukturierung der Rückelektrode gegenüber der Halbleiterschicht oder zu breite Strukturierungsstreifen bei bisher bekannten sicheren Strukturierungsverfahren werden dadurch vermieden.

35 Strukturierung und Verschaltung der Solarzellen können mittels eines einzigen Werkzeugs bzw. in einer einzigen Anlage erfolgen. Die beiden dazu erforderlichen Bestrahlungen können unmittelbar hintereinander durchgeführt werden. Vorteilhafterweise

werden beide synchron nebeneinander durchgeführt. Dabei ist es möglich, die beiden Bestrahlungen mittels eines einzigen Laserstrahls mit einem asymmetrischen Strahlprofil durchzuführen. Die Intensitätsverteilung dieses Lasers senkrecht zur Strukturierungsrichtung ist dabei so, daß in einem ersten Bereich eine  
5       Absprengung der Halbleiterschicht, in einem zweiten, direkt benachbarten Bereich jedoch nur Erhitzung und Phasenumwandlung der Halbleiterschicht zur Bildung des niederohmigen Bereichs erfolgen.

10       Das Verfahren ist für sämtliche Halbleitermaterialien geeignet, die photovoltaisch einsetzbar sind, das heißt für alle Halbleiter mit einem geeigneten Bandabstand zwischen 0,5 und 2 eV, die außerdem ein Absorptionsverhalten zeigen, welches sich von dem  
15       bekannter transparenter Elektrodenmaterialien so deutlich unterscheidet, daß eine sichere Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich ist.

20       Da die Phasenumwandlung des zweiten Bereichs unmittelbar neben der in der ersten Laserbehandlung erzeugten Strukturücke erfolgt, ist ein ungehindertes Ausgasen der durch die Phasenumwandlung freiwerdenden gasförmigen Verbindungen möglich.

25       Im folgenden wird die Erfindung anhand von fünf Figuren und zwei Ausführungsbeispielen näher erläutert.

30       In den Figuren 1 bis 3 sind verschiedene Verfahrensstufen bei der Herstellung, Strukturierung und Verschaltung einer Dünnsolarzelle anhand von nicht maßstabsgetreuen schematischen Querschnitten dargestellt, während

Figur 4 ein fertig verschaltetes Solarmodul in der Draufsicht zeigt.

Figur 5 zeigt eine spezielle Strahlführung zur synchronen Durchführung der beiden Bestrahlungen.

Figur 1: Als Substrat S für die Solarzelle wird ein beliebiges transparentes Material verwendet, welches gegenüber den Verfahrensbedingungen der einzelnen Prozeßschritte inert ist, beispielsweise Glas. Das Substrat kann auch semitransparent für die Wellenlänge des zur Strukturierung verwendeten Lasers sein. Nach bekannter Vorbehandlung des Substrats S wird darauf ganzflächig eine transparente Frontelektrodenschicht FE aufgebracht. Je nach Art des späteren Halbleitermaterials kann diese aus beliebigen, gegebenenfalls dotierten elektrisch leitenden Metalloxiden (TCO) bestehen, beispielsweise aus Zinnoxid  $\text{SnO}_2$ , Zinkoxid  $\text{ZnO}$ , Indiumzinnoxid oder anderen. Die Schichtdicke richtet sich nach der erforderlichen bzw. gegebenen spezifischen Leitfähigkeit der Elektrodenschicht und beträgt beispielsweise 1  $\mu\text{m}$ . Durch ein beliebiges Strukturierungsverfahren wird die Frontelektrodenschicht FE in eine Anzahl zueinander paralleler Elektrodenstreifen aufgeteilt, von denen in der Figur der Übersichtlichkeit halber nur drei dargestellt sind (FE1, 2, 3). Die Strukturierung kann beispielsweise durch Laserschreiben, Abhebetchnik oder mechanisches Ritzen erfolgen.

Figur 2: Über den Elektrodenstreifen FE1 bis 3 wird nun ganzflächig eine photovoltaisch aktive Dünnschicht Halbleiterschicht HL abgeschieden. Diese besteht im einfachsten Fall aus einem Absorber, das heißt einem Halbleiter mit einem Bandabstand zwischen 0,5 eV und 2 eV, um einen möglichst großen Anteil der Sonnenstrahlung zu absorbieren. Eventuell zusätzlich umfaßt die Halbleiterschicht HL entsprechend dotierte Schichtbereiche zur Ausbildung einer Raumladungszone. Die zur Ladungsträgertrennung notwendige Bandverbiegung bzw. der pn-Übergang kann durch zusätzliche Dotierung eines Schichtbereichs mit Dotierstoffen eines zweiten Leitfähigkeitstyps erzeugt werden. Möglich ist es auch, einen Heteroübergang durch Abscheiden einer weiteren

Halbleiterschicht zu erzeugen, oder den Heteroübergang durch Kombination der Absorberschicht mit einer geeigneten Frontelektrode auszubilden.

- 5 Über der photovoltaisch aktiven Halbleiterschicht HL wird nun ganzflächig eine Rückelektrodenschicht RE aufgebracht. Diese kann aus einer opaquen Metallelektrodenschicht oder einer zweiten transparenten Elektrodenschicht bestehen. Die sichere Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist praktisch  
10 nicht von der speziellen Ausbildung bzw. der Art der Rückelektrodenschicht RE abhängig.

- Im Anschluß an diese Schichterzeugungs- und das Elektrodenstrukturierungsverfahren erfolgen nun die zwei entscheidenden  
15 Schritte zur integrierten Strukturierung und Verschaltung der Solarzelle.

- Figur 3: In einem schmalen Bereich D1 in der Nähe und parallel zu einer Kante der Frontelektroden FE wird nun von der  
20 Substratseite her eine erste Laserbestrahlung W1 durchgeführt. Dazu wird ein gepulster Laser mit einer geeigneten Lichtwellenlänge  $\lambda_1$  verwendet, die in der Frontelektrode FE überwiegend transmittiert, in der Halbleiterschicht HL jedoch stark absorbiert wird. Dies führt zu einer starken Erwärmung des Absorbers  
25 bzw. der Halbleiterschicht im Bereich D1 und zu einer mechanischen Verspannung. Bei geeigneter Bemessung von Pulslänge und Energiedichte der Strahlung führt dies zum anschließenden Abplatzen der Halbleiterschicht samt darüberliegender Rückelektrode RE im Bereich D1. Dabei ist klar, daß die Wellenlänge  $\lambda_1$ ,  
30 die Pulslänge und die Energiedichte nicht unabhängig voneinander gewählt werden können, sondern auf das Absorptionsverhalten des Halbleiters abgestimmt sind. Bei optimaler Fokussierung verbleibt über der Frontelektrode FE ein Strukturgraben SG im Bereich D1, in dem Halbleiterschicht und Rückelektrode voll-



ständig entfernt sind. Ein solches Laserstrukturierungsverfahren ist in der EP-A-0536431 beschrieben.

5 Diese erste Laserbestrahlung W1 kann so durchgeführt werden, daß in den nicht abgesprengten benachbarten Bereichen der Halbleiterschicht HL nur eine geringfügige Erwärmung des Halbleitermaterials beobachtet wird. Für solch eine Verfahrensführung wird ein Laser mit annähernd radialem Strahlprofil verwendet, bei dem die Intensität der Strahlung nach außen hin steil abfällt.

10

Zwischen dem erzeugten Strukturgraben SG und der benachbarten Kante EK der Frontelektrode verbleibt ein von Null verschiedener Abstand, der mindestens der Breite des zweiten Bereichs D2 entspricht. In diesem Bereich überlappt ein Streifen der Rückelektrode RE den jeweils benachbarten Streifen der Frontelektrode FE. Im Bereich dieser Überlappung wird nun im Bereich D2 eine zweite Laserbestrahlung W2 von der Substratseite her durchgeführt. Wellenlänge  $\lambda_2$ , Intensität und gegebenenfalls die

15 Länge der Impulse (bei gepulster Bestrahlung) dieser zweiten Bestrahlung sind so bemessen, daß das in seiner Phase umzuwandelnde Halbleitermaterial HL im Schichtverbund erhalten bleibt, keine Ablösungen oder Risse entstehen und durch Wirkung der Wärmeleitung homogen im belichteten Bereich sowie höchstens

20 auf der Breite D2 des zu erzeugenden Kontaktgrabens erwärmt wird. Die Energie wird so bemessen, daß durch Phasenumwandlung des Halbleitermaterials im bestrahlten Bereich ein niederohmiger Bereich NB entsteht, der gegenüber der Halbleiterschicht HL eine deutlich erhöhte Leitfähigkeit zeigt. Damit wird also eine

25 elektrisch gut leitende Verbindung zwischen der Rückelektrode RE1 einer ersten Solarzelle und mit der Frontelektrode FE2 einer zweiten Solarzelle und deren Rückelektrode RE2 mit der Frontelektrode FE3 der nächsten Solarzelle usw. hergestellt, wobei sich in einfacher Weise eine Serienverschaltung dieser

30 Solarzellen ergibt.

35

Der Unterschied zwischen erster Laserbestrahlung W1 und zweiter Bestrahlung W2 liegt in der absorbierten Energiedichte und in der zeitlichen Pulslänge der beiden belichtenden Strahlungen, sowie in deren Wellenlängen. Entscheidend für die Bestrahlung W1 ist die Absprengung der Schichten, also eine Energieeinkopplung mit geeigneter Mindest-Energiedichte sowie Mindest-Bestrahlungsfläche. Für die Bestrahlung W2 ist das defektfreie Verbleiben der belichteten Schicht im Schichtverband sowie eine für die Phasenumwandlung ausreichende Strahlungsabsorption entscheidend. Dementsprechend kann die absorbierte Energie durch verschiedene Parameter beeinflußt werden. Hierbei lassen sich mehrere Fallkombinationen anführen:

- 15 - Werden die beiden Bestrahlungen W1 und W2 mit demselben gepulsten Laser und derselben Wellenlänge ausgeführt, so müssen sich die Intensitäten deutlich voneinander unterscheiden. Die Energiedichte und die belichtete Fläche müssen bei W1 jeweils kritische Schwellen überschreiten (siehe EPA-A-0536431), bei W2 unterschreiten, wobei zur 20 sicheren Ausführung von W2 besonders die Energiedichte unterschwellig sein muß.
- 25 - Bei Verwendung verschiedener Wellenlängen können für W1 und W2 spezifische Optima gewählt werden. Für W1 ist eine in der Regel kurze Wellenlänge von Vorteil, die im Halbleiter HL möglichst stark absorbiert wird. W2 kann geeignet optimiert werden durch Wahl einer Wellenlänge 22, die weniger stark absorbiert wird und deshalb im HL eine größere Eindringtiefe erfährt. Um starke Absorption auch größerer Wellenlängen zu 30 vermeiden wird man hierbei auf Laserimpulse von ns und größeren Dauern angewiesen sein.
- 35 - In einer besonderen Ausgestaltung dieses Anwendungsfalls ist es möglich, für W1 die frequenzverdoppelte Strahlung eines

- Nd : YAG oder Nd : YLF-Lasers L zu verwenden und auf D1 zu fokussieren, während für W2 der nichtkonvertierte Anteil der IR-Grundwellenlänge aus der Strahlung ausgekoppelt und separat in einen Bereich D2 der Moduloberfläche fokussiert wird. In diesem Fall wird die stets langwellige Strahlung, die bei der Frequenzverdopplung mit naturgemäß endlichem Wirkungsgrad stets im Strahlengang enthalten ist, durch Ausblenden mit einer geeigneten optischen Anordnung effektiv verwendet. Das Schema eines geeigneten optischen aufbaus in in Abbildung 5 wiedergegeben. Der Vorteil dieser Anwendung liegt in der Möglichkeit eines Zweistrahlbetriebs mit für W1 und W2 optimalen Wellenlängen unter Verwendung eines einzigen geeigneten Lasers.
- Es erscheint prinzipiell möglich, die beiden Belichtungen mit einem einzigen Laserstrahl zu erzeugen, wenn das Strahlprofil für W1 gleichförmig und optimal für die Schichtenabtragung justiert wird, während W2 durch eine einseitige optische Defokussierung des Strahls entsteht.
- Während für W1 stets ein gepulster Laserstrahl zur Verfügung stehen muß, kann W2 alternativ mit einem Dauerstrich-Laserstrahl (cw) oder mit dem fokussierten Licht einer Lampe erzeugt werden. Intensität und Rastergeschwindigkeit des cw-Laserstrahls müssen so optimiert werden, daß die belichtete Halbleiterschicht HL nur kurzzeitig und in Maßen erwärmt wird, damit sie sich weder ablöst noch die aktive Solarzellenfläche beeinträchtigt wird. Gleiches gilt bei Verwendung einer intensiven Lampe, deren Licht in einem besonderen Anwendungsfall mit Hilfe einer Zylinderlinse streifenförmig auf den Bereich D2 fokussiert werden kann. Dadurch wird eine hohe Rastergeschwindigkeit möglich.
- Für das Verfahren und das Ergebnis ist es unbedenklich, wenn die zweite Bestrahlung auch den Bereich D1 der ersten Bestrah-

lung mit erfaßt. Bei gleicher Fokussierung kann so ein besonders schmaler niederohmiger Bereich NB erzeugt werden, der einen geringeren Verlust an aktiver Solarzellenfläche erzeugt.

- 5 Im folgenden werden zwei beispielhafte Dünnsolarzellentypen angegeben, die sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren in besonders vorteilhafter Weise strukturieren und verschalten lassen.
- 10 Eine Dünnsolarzelle auf der Basis einer amorphen Silizium (1-x)-Germanium (x)-Wasserstofflegierung ( $0 \leq x < 1$ ) läßt sich erfindungsgemäß mit einem blauen oder grünen Laser strukturieren. Gut geeignet ist beispielsweise ein Frequenz verdoppelter Nd:YAG- oder Nd:YLF-Laser, der für die erste Laserbehandlung
- 15 auf eine Pulslänge von unter 200 ns, insbesondere jedoch auf eine Pulslänge zwischen 20 ns und 100 ps eingestellt wird. Eine radiale Intensitätsverteilung des Laserstrahls mit einem Gaußprofil wird erreicht, wenn für das Verfahren die TEM<sub>00</sub>-Mode verwendet wird. Möglich ist es auch, ein radiales Strahlprofil
- 20 zu wählen, dessen Intensität am Rand steil abfällt.

Im Fall gepulster Strahlung für W2 ist das Unterschreiten der Abtragungsschwelle zuachten. Daraus ergeben sich die geeigneten Parameter in strenger Abhängigkeit von W1. Die Deposition von

25 ca. 100 µJ in D2 auf einer Breite von 50 bis 100 µm gilt als ausreichend für eine Phasenumwandlung in a-Si:H und in Chalkopyrit-Halbleitern. Dies ist einer Belichtung mit einem Dauerstrich-Laserstrahl von 1 mW und einer Rastergeschwindigkeit von 1 mm/s äquivalent.

- 30 Bei dieser zweiten Strahlenbehandlung W2 erfährt die Halbleiterschicht eine Erwärmung und durchläuft dabei eine Phasenumwandlung zu hochleitendem mikrokristallinen Silizium-Germanium, wobei gasförmiger Wasserstoff freigesetzt wird. Über den unmittelbar benachbarten Strukturgraben SG kann der Wasserstoff un-
- 35

gehindert aus der Halbleiterschicht bzw. aus der gesamten Solarzellenstruktur entweichen. Anders als bei der genannten US 4 675 467 kann sich dabei also kein Gasdruck innerhalb der Solarzelle aufbauen, der zu Schichtablösungen und in deren Folge zur Beschädigung oder gar Zerstörung der Solarzelle führt.

Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von Chalkopyrit-Halbleitern wie beispielsweise Kupfer-Indium-Diselenid  $\text{CuInSe}_2$  lassen sich mit dem gleichen Laser wie die genannte Siliziumlegierung in der ersten Laserbehandlung strukturieren. Auch die zweite Bestrahlung wird in analoger Weise durchgeführt, wobei durch Erhitzen der Halbleiterschicht aus der ternären Verbindung  $\text{CuInSe}_2$  flüchtige Selenverbindungen, insbesondere Indiumselenid  $\text{InSe}$  in gasförmiger Form ausgetrieben werden. Dabei reichert sich die Halbleiterschicht im bestrahlten Bereich mit hochleitendem binären Kupferselenid  $\text{Cu}_2\text{Se}$  an, so daß der gesamte bestrahlte Bereich niederohmig wird. Auch hier können die erzeugten gasförmigen Verbindungen ungehindert über den benachbarten Strukturgraben SG aus der Solarzellenstruktur entweichen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich schmale Strukturgräben SG erzeugen, die einen nur minimalen Verlust an aktiver Solarzellenfläche bedeuten. Parasitäre Stromkanäle in lateraler Richtung (quer zum Strukturgraben SG) werden durch die vollständige Isolierung benachbarter Solarzellenstreifen vermieden. Diese würden bei der entsprechenden Streifenzelle zu einem Parallellleitwert führen, der insbesondere bei gut leitenden Solarzellenmaterialien, beispielsweise bei polykristallinen Absorbermaterialien zu Wirkungsgradeinbußen führt.

Figur 4 zeigt eine erfindungsgemäße strukturierte Dünnschichtsolarzelle in der Draufsicht. Die streifenförmigen miteinander in Serie verschalteten Einzelsolarzellen sind durch die Strukturgräben SG voneinander getrennt. Üblicherweise wird die Anzahl der Streifen durch die gewünschte Höhe der durch die Serienverschaltung zu erzielenden Gesamtspannung bestimmt. Die Breite

der Streifen ist dann durch die Größe des verwendeten Substrats S festgelegt.

5      Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Dünnsolarzelle bei ihrer Herstellung nur zweimal einer Strukturierung unterworfen. Dies ist zunächst die unkritische Strukturierung der Frontelektrode FE und die zum Abschluß des Verfahrens erfolgende erste und zweite (Laser)-Bestrahlung, die in einem oder zwei Schritten, auf jeden Fall aber in einer Anlage durchgeführt werden kann. Dies ist auch deshalb von Vorteil, weil  
10      sämtliche Schichtabscheideprozeduren für aktive Halbleiterschicht und Rückelektrode hintereinander durchgeführt werden können, ohne daß die Dünnsolarzelle zwischendurch aus der gegebenenfalls ein Vakuum erfordernden Anlage für die Schichtabscheidung oder -erzeugung herausgenommen werden muß. Dadurch  
15      wird nicht nur die Solarzellenstruktur verbessert (schmalere Strukturgräben SG, sichere Isolierung der Halbleiterschichten der Streifensolarzellen gegeneinander, saubere Strukturierungskanten, keine Probleme mit Schichtablösung und Schädigungen von  
20      Solarzellenbereichen in direkter Nachbarschaft des Strukturierungsschrittes), sondern auch das Verfahren deutlich erleichtert und verkürzt. Dies erlaubt eine kostengünstigere Herstellung der Solarzelle.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Serienverschaltung einer Dünnsolarzelle mit den Schritten

5

a) ganzflächiges Abscheiden einer transparenten Vorderseitenelektrode (FE) auf einem transparenten Substrat (S)

10

b) Unterteilung der Elektrodenschicht (FE) in n-Elektrodenstreifen (FE1, 2 ... n)

c) ganzflächiges Abscheiden einer photovoltaisch aktiven Dünnsolarhalbleiterschicht (HL)

15

d) ganzflächiges Abscheiden einer Rückelektrode (RE)

20

e) Durchführen einer ersten Laserbestrahlung (W1) der Halbleiterschicht (HL) durch das Substrat (S) und die Elektrodenstreifen (FE1, 2 ...) parallel zu und in der Nähe von einer Kante (EK) der Elektrodenstreifen (FE1, 2 ...) bei einer Wellenlänge ( $\lambda_1$ ), für die die Halbleiterschicht eine starke Absorption zeigt, wobei in einem ersten Bereich (D1) ein schmaler Streifen der Halbleiterschicht (HL) samt darüberliegender Rückelektrode (RE) abgesprengt und eine streifenförmige Strukturierung der Halbleiterschicht entsprechend den Elektrodenstreifen (FE1, ...n) erhalten wird,

25

30

f) Durchführen einer zweiten Bestrahlung (W2) der Halbleiterschicht in einem zweiten Bereich (D2), in dem die Rückelektrode (RE) mit dem jeweils benachbarten Elektrodenstreifen (FE) der Frontelektrode überlappt, derart daß sich durch Phasenumwandlung in der Halbleiterschicht ein niederohmiger Bereich (NB) zwischen dem Elektrodenstreifen (FE) der Frontelektrode und der Rückelektrode (RE) ausbildet.

35

2. Verfahren nach Anspruch 1,  
bei dem die zweite Bestrahlung (W2) so durchgeführt wird, daß  
in der Halbleiterschicht (HL) eine geringere Absorption dieser  
Strahlung erhalten wird als bei der ersten Laserbestrahlung  
5 (W1).
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
bei dem erste und zweite (Laser)bestrahlung bei unterschiedli-  
chen Wellenlängen ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ) durchgeführt werden, wobei die Halb-  
10 leiterschicht (HL) für  $\lambda_1$  eine höhere Absorption aufweist als  
für  $\lambda_2$ .
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
bei dem die erste und die zweite Bestrahlung (W1, W2) in einem  
15 Arbeitsgang und mit einem Laser mit asymmetrischem Strahlprofil  
durchgeführt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
bei dem im Verfahrensschritt c) eine amorphe wasserstoffhaltige  
20 Silizium/Germanium-Legierung  $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{H}$  ( $1 > x \geq 0$ ) als  
Halbleiterschicht (HL) aufgebracht wird, und bei dem die zweite  
Bestrahlung (W2) so durchgeführt wird, daß die Phasenumwandlung  
unter Ausgasen von Wasserstoff zu einer mikrokristallinen  
Silizium/Germanium-Legierung  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  führt.  
25
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
bei dem als Halbleiterschicht (HL) eine Chalkopyrit-Schicht der  
Zusammensetzung  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  ( $0 \leq x, y \leq 1$ ) erzeugt wird  
und bei dem die zweite Bestrahlung so durchgeführt wird, daß  
30 sich durch Ausgasen flüchtiger Selenverbindungen binäres  $\text{Cu}_2\text{Se}$   
oder  $\text{Cu}_2\text{S}$  unter Bildung des niederohmigen Bereichs (NB) der Hal-  
bleiterschicht (HL) anreichert.



1/2

FIG 1

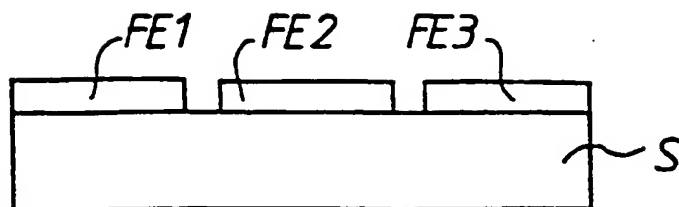


FIG 2

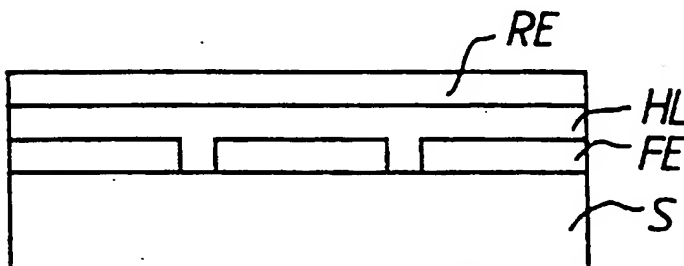


FIG 3

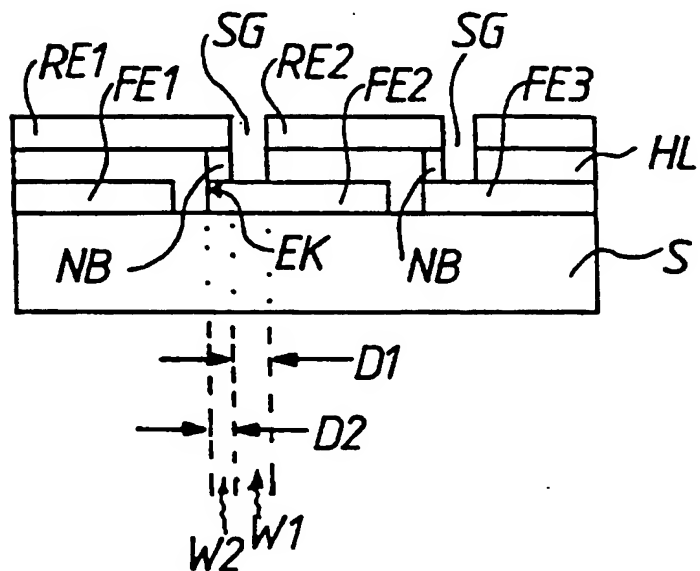
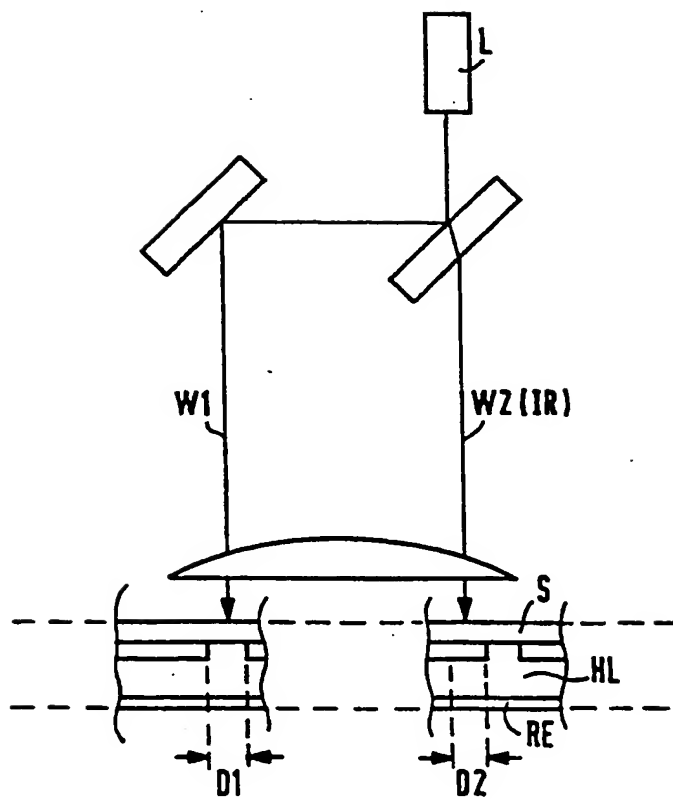


FIG 4



2/2

FIG 5



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/DE 94/00803

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 H01L27/142 H01L31/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,4 954 181 (M. NISHIURA ET AL.) 4 September 1990 see column 3, line 36 - column 5, line 25 see figures 1,4,6 ---	1,2
X	US,A,4 968 354 (M. NISHIURA ET AL.) 6 November 1990 see column 3, line 34 - column 4, line 9; figure 4 ---	1,2,4
A	US,A,4 675 467 (J.E. VAN DINE ET AL.) 23 June 1987 cited in the application see the whole document ---	1
A	EP,A,0 536 431 (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) 14 April 1993 cited in the application ---	

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 October 1994

Date of mailing of the international search report

09. 11. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Visentin, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE 94/00803

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 457 312 (SHOWA SHELL SEKIYU KABUSHIKI KAISHA) 21 November 1991 see the whole document ---	1
A	US,A,4 517 403 (DON L. MOREL ET AL.) 14 May 1985 ---	
A	US,A,4 755 475 (S. KIYAMA ET AL.) 5 July 1988 -----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/DE 94/00803

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4954181	04-09-90	JP-A- 61088569 JP-A- 61091971	06-05-86 10-05-86
US-A-4968354	06-11-90	JP-A- 1124270 JP-B- 6058968 JP-A- 1166574 JP-B- 6058969 JP-A- 1173763 JP-B- 6052798 US-A- 4999308	17-05-89 03-08-94 30-06-89 03-08-94 10-07-89 06-07-94 12-03-91
US-A-4675467	23-06-87	NONE	
EP-A-0536431	14-04-93	JP-A- 5218472 US-A- 5296674	27-08-93 22-03-94
EP-A-0457312	21-11-91	JP-A- 4023364 US-A- 5298087	27-01-92 29-03-94
US-A-4517403	14-05-85	EP-A- 0195148 US-A- 4724011	24-09-86 09-02-88
US-A-4755475	05-07-88	JP-A- 63179581 JP-B- 5028911 JP-A- 62193181 JP-B- 5028912 JP-A- 62193182	23-07-88 27-04-93 25-08-87 27-04-93 25-08-87

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Aktenzeichen

PCT/DE 94/00803

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 H01L27/142 H01L31/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,4 954 181 (M. NISHIURA ET AL.) 4. September 1990 siehe Spalte 3, Zeile 36 - Spalte 5, Zeile 25 siehe Abbildungen 1,4,6 ---	1,2
X	US,A,4 968 354 (M. NISHIURA ET AL.) 6. November 1990 siehe Spalte 3, Zeile 34 - Spalte 4, Zeile 9; Abbildung 4 ---	1,2,4
A	US,A,4 675 467 (J.E. VAN DINE ET AL.) 23. Juni 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1
-/--		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Oktober 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09. 11. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Visentin, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Referenzzeichen  
PCT/DE 94/00803

C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 536 431 (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) 14. April 1993 in der Anmeldung erwähnt ---	1
A	EP,A,0 457 312 (SHOWA SHELL SEKIYU KABUSHIKI KAISHA) 21. November 1991 siehe das ganze Dokument ---	
A	US,A,4 517 403 (DON L. MOREL ET AL.) 14. Mai 1985 ---	
A	US,A,4 755 475 (S. KIYAMA ET AL.) 5. Juli 1988 -----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 94/00803

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US-A-4954181	04-09-90	JP-A-	61088569	06-05-86
		JP-A-	61091971	10-05-86
US-A-4968354	06-11-90	JP-A-	1124270	17-05-89
		JP-B-	6058968	03-08-94
		JP-A-	1166574	30-06-89
		JP-B-	6058969	03-08-94
		JP-A-	1173763	10-07-89
		JP-B-	6052798	06-07-94
		US-A-	4999308	12-03-91
US-A-4675467	23-06-87	KEINE		
EP-A-0536431	14-04-93	JP-A-	5218472	27-08-93
		US-A-	5296674	22-03-94
EP-A-0457312	21-11-91	JP-A-	4023364	27-01-92
		US-A-	5298087	29-03-94
US-A-4517403	14-05-85	EP-A-	0195148	24-09-86
		US-A-	4724011	09-02-88
US-A-4755475	05-07-88	JP-A-	63179581	23-07-88
		JP-B-	5028911	27-04-93
		JP-A-	62193181	25-08-87
		JP-B-	5028912	27-04-93
		JP-A-	62193182	25-08-87